

21.06.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

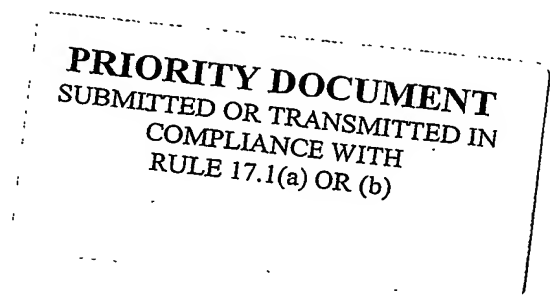
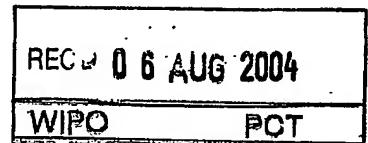
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 7 7 3 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 7 7 7 3 0]

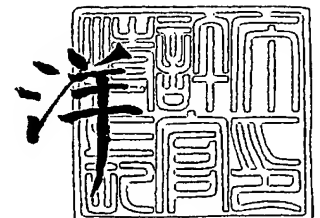
出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):



2 0 0 4 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P0734

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07C 25/00

【発明の名称】 フッ化フェニレンジアミンの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 西前 信志

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 増田 豪

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 奥村 康則

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100072349

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八田 幹雄

 【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102912

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

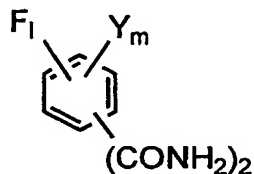
【発明の名称】 フッ化フェニレンジアミンの製造方法

【特許請求の範囲】

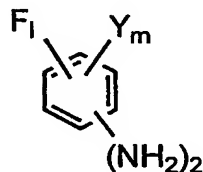
【請求項 1】 下記式 (1) で示すジアミドに、該ジアミドに対する NaOX (X は Br または Cl) のモル比 ($\text{NaOX}/\text{ジアミド比}$) が 2.0 ~ 6.0 の NaOX と、該ジアミドに対する NaOH のモル比 ($\text{NaOH}/\text{ジアミド比}$) が 1.8 ~ 6.0 の NaOH とを反応させる工程を含む、下記式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンの製造方法。

【化 1】

(1)



(2)



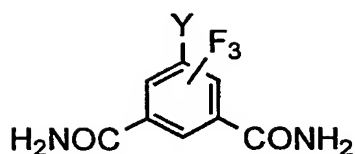
(式 (1)、(2) において、 Y は H 、 Br 、 Cl 、 F 、置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基、または置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルコキシ基であり、 l は 1 ~ 4、 m は 0 ~ 3、 $l + m = 4$ である。)

【請求項 2】 該ジアミドに温度 0 ~ 20℃ で NaOX と NaOH とを反応させ、次いで温度 20℃ を超え 100℃ 以下に加熱することを特徴とする、請求項 1 記載のフッ化フェニレンジアミンの製造方法。

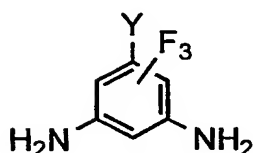
【請求項 3】 該ジアミドが下記式 (4) で示すジアミドであり、該フェニレンジアミンが下記式 (5) で示すフェニレンジアミンである、請求項 1 または 2 記載のフッ化フェニレンジアミンの製造方法。

【化2】

(4)



(5)



(式(4)、(5)において、YはH、Br、Cl、F、置換基を有していてもよいC₁~C₅のアルキル基、または置換基を有していてもよいC₁~C₅のアルコキシル基である。)

【請求項4】 式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンの波長450nmにおけるモル吸光係数が2.5 (l/mol・cm)以下であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のフッ化フェニレンジアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なフッ化フェニレンジアミンの製造方法に関し、特に穏やかな反応条件、かつ簡便な工程により高収率にフッ化フェニレンジアミンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンなどのフッ化フェニレンジアミンは、医薬、農薬、高分子化合物の合成上重要な中間体であり、特に低誘電率、低屈折率を有し、光の吸収の少ない撥水性に優れた含フッ素ポリイミドの原料として有用である。

【0003】

例えばテトラフルオロー m -フェニレンジアミンは、従来、ヘキサフルオロベンゼンまたはペンタフルオロアニリンのアンモノリシスまたはペンタフルオロアニリンにフタル酸イミドなどのアミノ基に変化させることのできる求核試薬を作用させてフッ素と置換させた後、アミノ基に変化させる方法によって製造される。例えば、ペンタフルオロアニリン、フタルイミドカリウム、及び再蒸留ジメチルホルムアミドを反応させ、さらにこの反応液にエタノール及びヒドラジンを添加して還流した後、水酸化ナトリウムでpHを弱アルカリに調節することにより、テトラフルオロー m -フェニレンジアミンを製造する方法が開示されている（特許文献1）。しかしながら、上記方法によるテトラフルオロー m -フェニレンジアミンの収率は13.4%と低い上、テトラフルオロー m -フェニレンジアミンと同時にこの異性体であるテトラフルオロー p -フェニレンジアミンが副生する。このように、一般的にテトラフルオロー m -フェニレンジアミンを製造すると、同時にテトラフルオロー p -フェニレンジアミンが8：2から9：1の割合程度で副生する。

【0004】

このため、目的とするテトラフルオロー m -フェニレンジアミンを分離精製、例えば、蒸留、再結晶化、カラムクロマトグラフィーや昇華法が必要とされるが、テトラフルオロー m -フェニレンジアミンと副生物たるテトラフルオロー p -フェニレンジアミンとを分離精製することは非常に困難である。

【0005】

また、テトラフルオロー p -フェニレンジアミンを含有する粗テトラフルオロー m -フェニレンジアミンをアシル化し、ジアシル体として m -体を析出させ残りの濾液についてさらにジアシル化及び加水分解を行い、該濾液中の m -体をジアシル体として分離することからなるテトラフルオロー m -フェニレンジアミンの分離・精製方法がある（特許文献2）。この場合も、テトラフルオロー m -フェニレンジアミンの分離・精製工程を行う必要がある。

【0006】

または、テトラフルオロー m -フェニレンジアミンの他の製造方法として、テトラクロロイソフタロニトリルをベンゾニトリル媒体中で190～400℃の範

囲の温度でフッ素化剤と自然発生圧下に反応させる（特許文献3）ことによりテトラフルオロイソフタルニトリルを製造し、これを常法によってジアミドの形態（テトラフルオロイソフタルアミド）とし、さらにこのようにして得られたテトラフルオロイソフタルアミドをホフマン転位する方法がある（非特許文献1）。

【0007】

更に、テトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンの他の製造方法として、テトラフルオロイソフタル酸を強酸中でアジ化ナトリウムと反応させるテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンの製造方法が開示されている（特許文献4）。実施例2では、74.0%の高収率でテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを製造している。なお、該公報には比較例1として、テトラフルオロイソフタルアミドを原料として、これに水酸化ナトリウムと臭素とを添加して-CONH₂を-CONHBrに変換し、該化合物をイソプロピルアルコールで抽出した後に塩酸を添加して加水分解してテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを得る方法が開示されている。該方法は、テトラフルオロイソフタルアミドのアミドに水酸化ナトリウムと臭素の混合液を作用させてホフマン転位によってアミンに変換し、結果としてテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを得るものであり、この収率は13.8%である。

【0008】

しかしながら、上記方法において行われるホフマン転位は水酸化ナトリウムなどの強アルカリが過剰に使用されているためフッ素原子が部分的に水酸基に変換されてしまい、すなわち、下記実施例中の比較例1に詳述したが、目的物であるテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンの収率が低下してしまうという問題があった。

【0009】

【特許文献1】

米国特許第3,461,135号明細書、実施例3

【特許文献2】

特公昭47-6294号公報

【特許文献3】

特公昭 63-5023 号公報

【特許文献 4】

特開 2001-226329 号公報

【0010】

【非特許文献 1】

フッ素化合物の合成と機能、頁 204～205、発行：株式会社シーエムシー、発行日：1987年5月6日

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記文献 4 の実施例 2 に記載する方法は、収率が高いものの副生成物が多く、その後の高度な精製工程が必要である。このため、副生物を生成することなく、言い換えれば分離・精製工程を伴うことなく、高選択率にかつ高収率でテトラフルオロー-m-フェニレンジアミンを製造できる方法が強く求められている。一方、副生成物量が少ないと、テトラフルオロー-m-フェニレンジアミンの可視部でのモル吸光係数が小さく、光学用材料として特に有用である。このような可視部でのモル吸光係数が小さいテトラフルオロー-m-フェニレンジアミンの製造方法が求められる。加えて、穏和かつ簡便な工程で目的物が製造できる方法が望まれる。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、各種のテトラフルオロー-m-フェニレンジアミンの製造方法を検討したところ、アミドに水酸化ナトリウムと塩素の混合液を作用させてアミンに変換するホフマン転位を採用するとテトラフルオロイソフタルアミドからテトラフルオロー-m-フェニレンジアミンを製造することができ、この際、水酸化ナトリウムと塩素との配合量を調製することによって収率を向上させることができ、しかも副生成物の発生が極めて抑制されるため以降の精製工程を簡便なものにし、純度の高いテトラフルオロー-m-フェニレンジアミンを製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

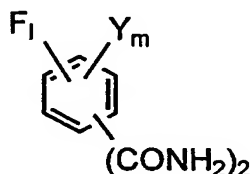
【発明の実施の形態】

本発明の第一は、下記式（１）で示すジアミドに、該ジアミドに対する NaOX （ X は Br または Cl ）のモル比（ $\text{NaOX}/\text{ジアミド比}$ ）が 2.0～6.0 の NaOX と、該ジアミドに対する NaOH のモル比（ $\text{NaOH}/\text{ジアミド比}$ ）が 1.8～6.0 の NaOH とを反応させる工程を含む、下記式（２）で示すフッ化フェニレンジアミンの製造方法である。

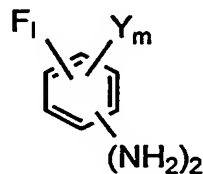
【0014】

【化3】

(1)



(2)



【0015】

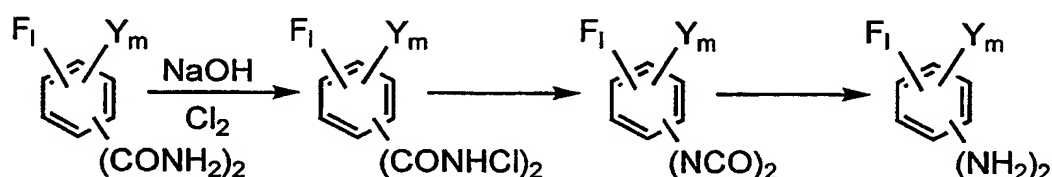
（式（１）、（２）において、 Y は H 、 Br 、 Cl 、 F 、置換基を有していてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルキル基、または置換基を有していてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルコキシ基であり、 l は $1\sim 4$ 、 m は $0\sim 3$ 、 $l+m=4$ である。）

本発明では、上記式（１）で示すジアミドに対し、水酸化ナトリウムと塩素との混合液の作用によって二酸化炭素を失いアミンを生成するいわゆるホフマン転位を行い、目的物たる式（２）で示すジアミンを製造するものである。ここに、水酸化ナトリウムと塩素との混合液から容易に NaOCl が形成される点に着目し、式（１）で示すジアミドに対する NaOCl 量と残存する NaOH 量との関係、およびホフマン転位における NaOCl と NaOH との作用を詳細に調査した結果、 $\text{NaOX}/\text{ジアミド比}$ が 2.0～6.0 となる量の NaOX と、 NaO

H／ジアミド比が1.8～6.0となる量のNaOHとを反応させる工程を設けることで、式(2)式で示すフッ化フェニレンジアミンを高収率で製造するものである。本発明では、XがC1である場合を例にすると、以下の反応式に従って式(1)のジアミドから式(2)のジアミンが形成されることが考えられる。なお、下記式において、Y、mおよびlは式(1)の定義と同一である。

【0016】

【化4】



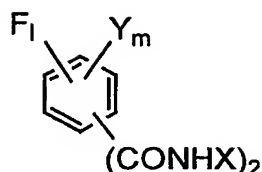
【0017】

すなわち、NaOHに導入した塩素ガスによってNaOClが形成され、これが $-\text{CONH}_2$ と反応し、アミノ基の水素原子と塩素原子とが置換して $-\text{CONHCl}$ となる。次いで、該 $-\text{CONHCl}$ が転位反応を起こして $-\text{NCO}$ となり、更に加水分解されて $-\text{NH}_2$ となる。このため、本発明によれば、該ジアミドに、NaOX／ジアミド比が2.0～6.0のNaOXと、NaOH／ジアミド比が1.8～6.0のNaOHが反応して下記式(3)で示す化合物を生成させ、次いで該化合物が転位反応を経た後加水分解されて、上記式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンを得る方法である。なお、式(3)において、Y、mおよびlは式(1)の定義と同一であり、Xは、反応に使用したNaOXに由来する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

【化5】

(3)



【0019】

本発明で使用する上記式(1)の化合物および生成物である式(2)で示す化合物において、 m は、ベンゼン環への Y の結合数を表わし、0～3の整数、好ましくは0または1である。 l は、ベンゼン環へのフッ素原子の結合数を表わし、1～4の整数、好ましくは2～4の整数、特に好ましくは3または4であり、かつこの際、 l と m の合計は4 ($l+m=4$)である。また、 m が2または3、すなわち Y が複数存在する場合には、これら複数の Y は、それぞれ同一であってもあるいは異なるものであってもよい。

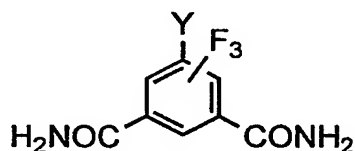
【0020】

本発明において特に好ましく使用される上記式(1)で示すジアミドとしては、下記式(4)で示すジアミドである。

【0021】

【化6】

(4)



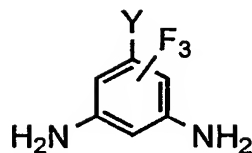
【0022】

上記式(4)において、 Y は H 、 Br 、 Cl 、 F 、置換基を有していてもよい $C_1\sim C_5$ のアルキル基、または置換基を有していてもよい $C_1\sim C_5$ のアルコキシ基であり、好ましくは F または Cl である。この結果、上記式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンとして、 Y は F または Cl である、下記式(5)で示すフッ化フェニレンジアミンが製造できる。

【0023】

【化7】

(5)



【0024】

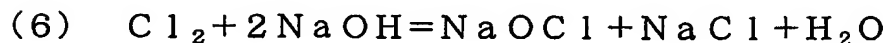
本発明では、式(1)で示すジアミドに対し、NaOX／ジアミド比(モル換算)が2.0～6.0、より好ましくは3.0～5.0、特に好ましくは3.5～4.5のNaOXと、該ジアミドに対するNaOH／ジアミド比(モル換算)が1.8～6.0、より好ましくは2.0～4.0、特に好ましくは2.0～3.0のNaOHを反応させる点に特徴がある。NaOX／ジアミド比が2.0を下回ると収率が低下し、その一方、6.0を超えると副生成物が増え、製品が着色しやすくなる。特に、式(1)で示すジアミンは、その構造中に少なくとも1個のフッ素原子を含有するため、該フッ素原子がアルカリによってベンゼン環上にヒドロキシル化が起こる場合があり、副生成物量が増加する。このため、NaOH／ジアミド比を6.0以下とした。一方、NaOH／ジアミド比が1.8を下回ると収率が低下して不利となる。

【0025】

ここに、無水塩であるNaOXは極めて不安定な化合物であるため、水酸化ナトリウム水溶液に臭素ガスまたは塩素ガスを導入すると下記反応式(6)に従い、塩化ナトリウムを含んだ水溶液として次亜塩素酸ナトリウムとして得ることができ、これは公知である。

【0026】

【化8】



【0027】

従って、本発明では、 NaOX として、直接該化合物を反応系に投与する場合にかぎられず、 NaOH と臭素ガスまたは塩素ガスから調製した NaOX を使用することができ、かつ NaOX の安定性の点で好ましい。なお、生成する NaOX 量は、導入した臭素ガスまたは塩素ガス量から算出することができる。本発明では、このようにして式(1)で示すジアミドに添加する NaOH 量と臭素ガス量または塩素ガス量とを調整することで、上記 NaOX /ジアミド比と、 NaOH /ジアミド比とを満足させることができる。たとえば、式(1)で示すジアミドに、 NaOX を2モル、 NaOH を4モル反応させるためには、8モルの NaOH 水溶液に臭素ガスまたは塩素ガスを2モル導入すればよい。従来は、上記したベンゼン環に対するヒドロキシル化の発生と水酸化ナトリウム量との関係が不明であったため、例えば特開2001-226329号公報の比較例1で示すように、ジアミド1モルに対して12モルの水酸化ナトリウムと2.5モルの臭素とを作用させ、すなわち、2.5モルの NaOX と7.0モルの NaOH とを作用させていた。このため副生成物が多くかつ収率が13.8%と極めて低い結果となっていた。しかしながら、 NaOH 量と NaOX 量とを上記範囲に制御するだけで、本発明では有意に収率を向上させることができるのである。

【0028】

本発明では、式(1)の化合物に上記範囲の NaOX 量と NaOH 量とを反応させる工程を有すれば、その他の条件は広く選択できる。しかしながら、該反応は、温度0～20℃、より好ましくは0～10℃、特には0～5℃で行なうことが好ましい。 NaOX と NaOH の添加によって式(1)のアミド($-\text{CONH}_2$)の水素原子と NaOX のXが交換して上記式(3)で示す $-\text{CONHX}$ を有する中間体が効率的に生成されと考えられる。ここに、式(3)で示す化合物は極めて不安定であるため、その分解を防ぐために20℃以下で反応させることが好ましい。なお、0℃を下回ると反応液が凍結するため好ましくない。一般に、この反応時間は0.5～3時間であり、好ましくは1～2時間、より好ましくは1～1.5時間で十分である。

【0029】

次いで、反応液中で $-\text{CONHX}$ で示す中間体が $-\text{NCO}$ に熱転位し、下記式

(7) で示すイソシアネートが生成される。

【0030】

本発明では、式 (7) で示すイソシアネートは反応溶液から単離してもよく、例えば、該反応液をイソプロピルエーテル等の溶媒で抽出し、エバポレーターなどで溶媒を留去し、次工程を行なってもよい。このような溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及び *tert*-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。

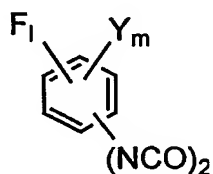
【0031】

下記式 (7) で示すイソシアネート化合物は、酸またはアルカリを作用させると加水分解反応によって式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンとなる。なお、式 (7) における Y、m および l は上記式 (1) における定義と同一である。

【0032】

【化9】

(7)



【0033】

式 (7) の化合物に作用させる酸としては強酸が好ましい。例えば、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸—無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1 : 9 ~ 9 : 1、好ましくは 3 : 7 ~ 7 : 3）及びトリクロロ酢酸と

硫酸との混合液（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）などが挙げられる。上記強酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、濃硫酸、ポリリン酸、トリフルオロ酢酸—無水トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、塩酸、濃塩酸及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも一種、特に濃硫酸および／またはポリリン酸が強酸として好ましく使用される。

【0034】

強酸の使用量は、式（7）の—NCOを—NH₂に加水分解するに足る量であれば特に制限されないが、一般には、式（7）の中間体1モルに対して、通常、1.8～6.0モル、好ましくは2.0～3.0モルである。1.8モルを下回ると加水分解が不完全となり収率が低下する場合があります、6.0モルを上回ると副生成物量が増加する場合があるからである。

【0035】

該反応は、温度20℃を超え100℃以下、より好ましくは40～80℃、特に60～80℃で行なうことが好ましい。20℃以下だと加水分解反応が完結せず、または反応速度が小さくなるため生産性が悪くなる場合がある。一方、100℃を超えると副生成物量が増加し、選択率が低下する場合がある。なお、反応時間は0.5～3時間であり、好ましくは0.5～2時間、より好ましくは1～1.5時間である。

【0036】

なお、酸によって式（7）の化合物を加水分解した場合には、得られた化合物（2）が酸付加体として存在する場合がある。従って、本明細書において、式（2）で示すフッ化フェニレンジアミンは、ジアミンの少なくとも1個に酸が付加した酸付加物も含むものとする。なお、酸付加体は水溶性が強いため、該化合物を水溶液中で使用する場合には好ましい形態である。その一方、アルカリ物質で洗浄等すると酸付加物を除去できる。該化合物は、有機溶媒に対する溶解性に優れ、高分子化合物の合成原料として極めて有用性が高い。

【0037】

一方、式（7）で示す化合物に作用させ得るアルカリとしては、アルカリ金属

、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸化物、リン酸化物、アンモニア、アミンなどがあり、本発明では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、アンモニア水など特に好ましい。

【0038】

アルカリの使用量は、式(7)の $-NCO$ を $-NH_2$ に加水分解するに足る量であれば特に制限されないが、一般には、式(7)の化合物1モルに対して、通常、1.8～6モル、好ましくは2.0～3.0モルである。その理由は、1.8モルを下回ると加水分解が不完全となり収率が低下する場合があります、一方、6.0モルを上回ると副生成物量が増加するからである。

【0039】

本発明において、式(7)の化合物のアルカリの作用は、温度20℃を超え100℃以下、より好ましくは40～80℃、特に60～80℃に加熱することが好ましい。20℃以下だと転位反応が完結せず、または反応速度が小さくなるため生産性が悪くなる場合がある。一方、100℃を超えると副生成物量が増加し、選択率が低下する場合がある。なお、反応時間は0.5～3時間であり、好ましくは0.5～2時間、より好ましくは1～1.5時間である。

【0040】

得られた式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンは、反応液から単離し、更に精製することができる。このような精製方法としては、蒸留、再結晶、昇華、塩析、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭処理などがあるが、副生成物量が少ないため、活性炭処理という簡便な操作で十分な生成を行うことができる。

【0041】

一方、本発明では、温度0～20℃で式(1)で示すジアミドに $NaOH$ と $NaOX$ を作用させて式(3)で示す化合物を得て、さらに温度20℃を超えて100℃以下でアルカリで処理することで最終的に式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンが得ることから、式(1)で示すジアミドに、 $NaOX$ ／ジアミド比が2.0～6.0の $NaOX$ と、 $NaOH$ ／ジアミド比が1.8～6.0の Na

OHとを反応させる工程を含み、かつ該工程の温度を二段階に変化させることで簡便に式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンを製造できることを意味する。この点で、本発明は、上記式(1)で示すジアミドに、NaOX/ジアミド比が2.0~6.0のNaOXと、NaOH/ジアミド比が1.8~6.0のNaOHとを反応させる工程を含み、該工程において、該ジアミドに温度0~20℃でNaOXとNaOHとを反応させ次いで温度20℃を超え100℃以下に加熱することを特徴とする、上記式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンの製造方法である。

【0042】

このように二段階に温度を調整することで、極めて収率高く、かつ簡便な方法で目的物たる上記式(2)で示すフッ化フェニレンジアミンを製造することができる。

【0043】

ここに、第一段階は、温度0~20℃、より好ましくは0~10℃、特に好ましくは0~5℃で反応させ、次いで第二段階として温度20℃を超え100℃以下、より好ましくは40~80℃、特に好ましくは60~80℃に加熱して反応させる。第一段階では、式(1)のアミド(-CONH₂)の水素原子とNaOXのXが交換して-CONHXが生成され、式(3)の化合物が生成する工程に対応する。上記したように、該-CONHXは極めて不安定でありその分解を防ぐために20℃以下で反応させ、一方、反応液の凍結を回避するため0℃以上とするのである。第一段階の反応時間は0.5~3.0時間であり、好ましくは0.5~2.0時間、より好ましくは1.0~1.5時間である。

【0044】

一方、第二段階では、-CONHXが-NCOに転位反応し、更に加水分解によってNH₂に変換される工程であり、その結果、式(3)の化合物から式(2)のフッ化フェニレンジアミンが生成される。20℃を下回ると転位反応が完結せず、または反応速度が小さくなるため生産性が悪くなり、一方、100℃を超えると副生成物量が増加し、選択率が低下する場合がある。なお、第二段階の反応時間は0.5~3.0時間であり、好ましくは0.5~2.0時間、より好ま

しくは 1.0～1.5 時間である。該方法によれば、式 (1) を原料として式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンを製造する工程において、いかなる中間体をも単離することなく、目的化合物を製造することができるのである。しかも、使用する NaOH 量を制御した結果、極めて収率高く目的物を生成することができる。

【0045】

なお、上記した温度を二段階に調整する方法に代えて、更に三段階に調整し、または温度を漸次上昇させるなどの変更を行なうこともできる。例えば、0～20℃で1時間反応させた後、20～60℃で0.5時間反応させ、更に60～80℃で1時間反応させるなどの方法がある。

【0046】

また、第二段階の加熱後の反応が終了した後に、この反応液にアルカリを添加し、pH を 9～14 に調整することが好ましい。加水分解によって反応液が酸性である場合には、例えば反応液中の HX (X は、反応に添加した NaOX に由来する。) が、式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンのアミノ基に酸付加物として結合する。このため得られた化合物が水溶性となる。従って、アルカリを添加し、アルカリ洗浄することで酸付加物をはずすことができる。

【0047】

本発明の特徴は、式 (1) で示すジアミドを出発原料として、特定量の NaOX と NaOH とを反応させることで中間体を分離することなく簡便に目的物たる式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンを高収率で製造できる点にある。本発明による式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンは、分光光度計により可視部での波長 450 nm におけるモル吸光係数が、2.5 ($1/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以下、より好ましくは 2.0 以下 ($1/\text{mol} \cdot \text{cm}$) である。このため、副生成物が少なくその後の高度な精製工程が必要がない。本発明の製造方法で得られたフッ化フェニレンジアミンは、可視部でのモル吸光係数が小さいため、光学用材料として特に有用である。

【0048】

なお、得られた式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンは、反応液から単離

し、更に精製してもよい。このような精製方法としては、蒸留、再結晶、昇華、塩析、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭処理などがある。

【0049】

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0050】

合成例 1

1 L 容の 3 つ口フラスコに、純水 63.08 g と 98% 硫酸 1048.74 g を入れ攪拌し、92% 硫酸を調整した。この溶液を内温が 80℃ になるまで昇温した後、内温が 90 から 100℃ を保つように冷却しながら、テトラフルオロイソフタロニトリル 350.13 g (1.75 mol) を少量ずつ添加した。全量を添加後、内温を 90 から 100℃ に保ち 1 時間攪拌を行った後、30℃ まで冷却した。次に、3 L 容のビーカーに氷を 1400 g 入れ、この反応溶液を、内温が 60℃ を超えないようにゆっくりと滴下した。滴下終了後 20℃ まで冷却し、20℃ で 1 時間保持した。析出した白色固体をろ過し、水 1000 g で洗浄した後、乾燥させ、407.95 g (1.73 mol) のテトラフルオロイソフタルアミドを白色固体として得た (収率 98.8%)。

【0051】

合成例 2

テトラフルオロイソフタロニトリルの替わりに、5-クロロ-2,4,6-トリフルオロイソフタロニトリル 757.92 g (3.5 mol) を用いた以外は、合成例 1 と同様の操作を行い、876.45 g (3.47 mol) の 5-クロロ-2,4,6-トリフルオロイソフタルアミドを白色固体として得た (収率 99.0%)。

【0052】

実施例 1

1 L 容の三ツ口フラスコに、水 197 g と 25% NaOH 26.91 g (168.2 mmol) を入れ、0℃ まで冷却した。さらに 24.95% NaClO 83.53 g (280 mmol) を入れ、0℃ まで冷却した。次に、内温が 5℃ 以

下を保つように、合成例 1 で得たテトラフルオロイソフタルアミド 16.765 g (71 mmol) を徐々に添加し、添加終了後 5℃以下で 1 時間攪拌を行った。次に、この反応溶液に水 390 g を加え希釈し、60～70℃に加熱して 1 時間攪拌を行った後、30℃に冷却した。冷却終了後、25% NaOH を加えて pH を 9 に調整した。この溶液にトルエンを 260 g 入れ、15 分間攪拌抽出を行った。その後 10 分間静置し分液した後、上層のトルエン層をエバポレーターで乾固させたところ、赤茶色固体 11.60 g を得た。この赤茶色固体にトルエンを加え、全体量を 22.4 g とした後、80℃以上に昇温し固体を完全溶解させた。この溶液を 15℃まで除冷し、15℃で 1 時間静置させた。析出した茶色固体をろ過し、10 g の冷トルエンで洗浄した後、乾燥させ、7.94 g (44.1 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを茶色固体として得た (収率 63%)。

【0053】

実施例 2

5 L 容の三ツ口フラスコに、水 650 g と 25% NaOH 153.6 g (960 mmol) を入れ、0℃まで冷却した。さらに 12.40% NaClO 960.52 g (1600 mmol) を入れ、0℃まで冷却した。次に、内温が 5℃以下を保つように、合成例 1 で得たテトラフルオロイソフタルアミド 95.65 g (405.1 mmol) を徐々に添加し、添加終了後 5℃以下で 1 時間攪拌を行った。次に、この反応溶液に水 2210 g を加え希釈し、60～70℃に加熱して 1 時間攪拌を行った後、30℃に冷却した。冷却終了後、25% NaOH を加えて pH を 14 に調整したところ、茶色固体が析出した。析出した固体をろ過し、純水で洗浄後、乾燥させたところ、54.4 g (302.1 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを茶色固体として得た (収率 75.5%)。

【0054】

実施例 3

1 L 容の三ツ口フラスコに、水 100 g と 25% NaOH 23.07 g (144 mmol) を入れ、0℃まで冷却した。さらに 12.36% NaClO 144.

54 g (240 mmol) を入れ、0℃まで冷却した。次に、内温が5℃以下を保つように、合成例2で得た5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロイソフタルアミド15.4171 g (61 mmol) を徐々に添加し、添加終了後5℃以下で1時間攪拌を行った。次に、この反応溶液に水345 gを加え希釈し、60～70℃に加熱して1時間攪拌を行った後、30℃に冷却した。冷却終了後、25% NaOHを加えてpHを9に調整した。この溶液にトルエンを260 g入れ、15分間攪拌抽出を行った。その後10分間静置し分液した後、上層のトルエン層をエバポレーターで乾固させたところ、赤茶色固体10.61 gを得た。この赤茶色固体にトルエンを加え、全体量を21.47 gとした後、80℃以上に昇温し固体を完全溶解させた。この溶液を15℃まで除冷し、15℃で1時間静置させた。析出した茶色固体をろ過し、10 gの冷トルエンで洗浄した後、乾燥させ、9.51 g (48.4 mmol) の5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロ-m-フェニレンジアミンを茶色固体として得た(収率80.7%)。

【0055】

実施例4

実施例1で得たテトラフルオロ-m-フェニレンジアミン0.3 gをアセトニトリルに溶かし全体量を3 gとした。分光光度計により、この溶液の可視部での吸光度を測定したところ、波長450 nmでのモル吸光係数は1.649 (1/mol·cm) であった。

【0056】

実施例5

実施例1で得たテトラフルオロ-m-フェニレンジアミン5 gをトルエン70 gに溶かし活性炭0.15 gを加え、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、活性炭をろ過により取り除き、ろ液をエバポレーターで乾固させたところ、4.64 gのテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを白色固体として得た。この白色固体0.3 gをアセトニトリルに溶かし、全体量を3 gとした。分光光度計により、この溶液の可視部での吸光度を測定したところ、波長450 nmでのモル吸光係数は0.013 (1/mol·cm) であった。

【0057】

実施例 6

実施例 2 で得た 5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロ-m-フェニレンジアミン 0.3 g をアセトニトリルに溶かし、全体量を 3 g とした。分光光度計により、この溶液の可視部での吸光度を測定したところ、波長 450 nm でのモル吸光係数は 1.802 ($l/mol \cdot cm$) であった。

【0058】

比較例 1

50 ml 容の三口フラスコに、水酸化ナトリウム 4.0 g (101.84 mmol) 及びイオン交換水 25 ml を加えた。次に、氷浴で冷却しながら臭素 1.09 ml (21.18 mmol) を 15 分かけて滴下した後、テトラフルオロイソフタルアミド 2.0 g (8.47 mmol) を投入した。この混合液を 20 時間還流、攪拌してから室温に戻した後、イソプロピルエーテルで抽出し、イオン交換水で洗浄してから硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去し、茶色固体 2.42 g を得た。この固体を 50 ml 容の三口フラスコに入れ、更に 20% 塩酸 20 ml を加え、5 時間還流、攪拌した。室温に戻してから、500 ml 容のビーカーに氷水を入れ、そこに上記溶液を注いだ後、pH が 14 になるまで水酸化ナトリウム水溶液に滴下した。次に、クロロホルムで抽出し、イオン交換水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去することにより赤茶色固体を 0.25 g を得た (収率 16.4%)。

【0059】

このようにして得たテトラフルオロ-m-フェニレンジアミン 0.1 g をアセトニトリルに溶かし、全体量を 1 g とした。分光光度計により、この溶媒の可視部での吸光度を測定したところ、波長 450 nm でのモル吸光係数は 4.124 ($l/mol \cdot cm$) であった。

【0060】

比較例 2

比較例 1 で得たテトラフルオロ-m-フェニレンジアミン 0.15 g をトルエン 2.1 g に溶かし、活性炭 0.0045 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。攪

拌終了後、活性炭をろ過により取り除き、ろ液をエバポレーターで乾固させたところ 0.13 g のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを茶色固体として得た。この茶色固体 0.13 g をアセトニトリルに溶かし、全体量を 1.3 g とした。分光光度計により、この溶液の可視部での吸光度を測定したところ、波長 450 nm でのモル吸光係数は 3.093 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) であった。

【0061】

比較例 3

24.95% NaClO₈ 3.53 g (280 mmol) の代わりに、24.95% NaClO₄ 1.79 g (140 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行いホフマン転移反応を試みたが、得られたテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンは 0.54 g (3 mmol、収率 4.3%) であった。

【0062】

【発明の効果】

本発明によれば、単に原料化合物に対して所定量の NaOH と NaOX とを反応させることで、収率高く、上記式 (2) で示すフッ化フェニレンジアミンを製造することができる。この NaOH 量は、従前の使用量に比較して低量であり、反応の安全性に優れる。

【0063】

本発明では、特に、温度を二段階に変更することで、中間体の単離を行なうことなく副生成物の発生を抑制しつつ目的物を製造することができる。

【0064】

得られた化合物は、可視部のモル吸光係数が極めて低値であり、不純物の副生量が少ないことを示し、以降の精製工程を簡便なものとすることができる。また、純度が高いために、特に光学用途に有効に使用することができる。

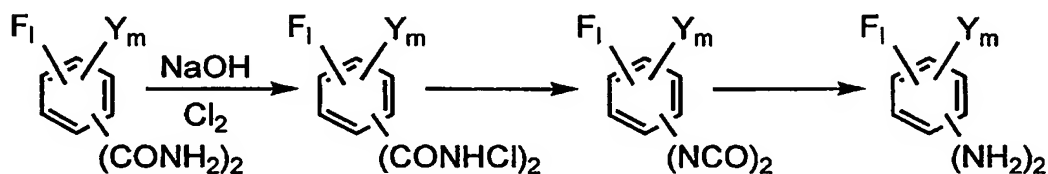
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視部での吸光が少なく、光学用材料に好適フッ化フェニレンジアミンを簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】 下記式で示すジアミドに、該ジアミドに対する NaOCl のモル比が 2.0～6.0 の NaOCl と、該ジアミドに対する NaOH のモル比が 1.8～6.0 の NaOH とを反応させる工程を含むフッ化フェニレンジアミンの製造方法である。本発明によれば、簡便に高収率で該フッ化フェニレンジアミンを製造することができる。

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 7 7 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒